

WEST

Generate Collection

Print

L31: Entry 50 of 53

File: DWPI

Jan 10, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1992-061076

DERWENT-WEEK: 199208

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ferritic heat resistance steel strengthened by oxide particles - includes carbon, silicon, manganese, chromium, molybdenum, tungsten, vanadium, niobium, tantalum, titanium, nitrogen

PRIORITY-DATA: 1990JP-0105217 (April 23, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 04006244 A	January 10, 1992		000	
JP 94039660 B2	May 25, 1994		006	C22C038/00

INT-CL (IPC): C22C 38/28

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04006244A

BASIC-ABSTRACT:

Heat resistant steel includes C less than 0.01%, Si less than 0.1%, Mn 0.02-0.10%, Cr 13-18%, (Mo+1/2W) 0.75-1.50%, V 0.08-0.20%, (Nb+1/2Ta) 0.04-0.10%, Ti 0.5-1.5%, N 0.1-0.4% with solid dissolved N at least 0.05%, and has 0.2-1.2% oxide particles of melting point above 1,600 deg.C., and grain size less than 1 micron.

ADVANTAGE - The steel has excellent creep rupture strength within wide range of normal temperature to 800 deg.C.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04006244A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

⑫ 公開特許公報(A) 平4-6244

⑤ Int. Cl.⁵C 22 C 38/00
38/28

識別記号

3 0 1 A

庁内整理番号

7047-4K

⑬ 公開 平成4年(1992)1月10日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 粒子分散強化フェライト系耐熱鋼

⑯ 特 願 平2-105217

⑰ 出 願 平2(1990)4月23日

⑱ 発 明 者 濱 田 一 志 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社
第2技術研究所内

⑲ 発 明 者 徳 納 一 成 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社
第2技術研究所内

⑳ 発 明 者 武 田 鐵 治 郎 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社
第2技術研究所内

㉑ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉒ 代 理 人 弁理士 矢 暮 知 之 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

粒子分散強化フェライト系耐熱鋼

2. 特許請求の範囲

1. 重量%で

C : 0.01%以下

Si : 0.1%以下

Mn : 0.02~ 0.1%

Cr : 13~18%

Mo + W/2 : 0.75~ 1.5%

V : 0.08~ 0.2%

Nb + Ta/2 : 0.04~ 0.1%

Ti : 0.5~ 1.5%

N : 0.1~ 0.4%

ただし、固溶N \geq 0.05%

酸化物粒子 : 0.2~ 1.2%

を満たし、残部Fe及び不可避免的不純物からなる
粒子分散強化フェライト系耐熱鋼。

2. 酸化物粒子が、融点1600℃以上で且つその粒
径が1 μ m以下である請求項第1項記載の鋼。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高温クリープ強度、常温強度、耐ス
エリング性に優れた、粒子分散強化フェライト系
耐熱鋼に関するものである。

〔従来の技術〕

金属マトリックス中に高温でも安定な微細酸化
物粒子を分散させた分散強化型合金としては、例
えば、鋼をマトリックスとするものとして、特開
昭63-50448 (又は特開昭57-36343) に示されてい
るように、機械的合金化法によるインコ・アロイ
ス社のMA957、(MA956)がある。MA
957はCr-Ti-Mo鋼中にY₂O₃を分散させたもので
ある。MA957の改良型としては、特開平1-27
2746に示されているように、Wを添加し、TiO₂と
Y₂O₃を分散させた鋼がある。

機械合金化法自体は、特開昭61-292903 (又は
特開昭50-37321) に示されるように、鋼を構成す
る各元素粉末 (または合金粉末) と微細酸化物粒
子を、不活性雰囲気にて高エネルギーボールミル

(アトライター) 中で混合し、機械的圧縮、破壊、接合を繰返しマトリックス中に酸化物微粒子が均一に分散した粉末が生成し、得られた粉末を軟鋼缶に真空封入した後、熱間押出し(またはHIP)を行なう、最後に焼鈍を行ない結晶粒の粗大化をはかるものである。

アルミニウムをマトリックスとするものでは表面酸化法によるSAP(Sintered Aluminum Powder)が、またニッケルをマトリックスとしたものでは共沈法によるTD-Ni(Thoria Dispersion Nickel)が良く知られている。

表面酸化法は、アルミ金属を酸化雰囲気中で粉碎しながら、粉末表面に Al_2O_3 を形成させ、成型体を造り焼結するという方法である。

共沈法は、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶液と希釈した ThO_2 とのコロイド状水性ゾルを、 $NH_4CO_3-NH_4OH$ 溶液と攪拌混合し、水酸化ニッケル-炭酸ニッケルの沈殿物が酸化ナトリウム粒子の周囲に堆積する、これを濾過・洗浄後、乾燥、還元、焼結する方法である。

Ti: 0.5~1.5%

N: 0.1~0.4%

ただし、固溶N \geq 0.05%

酸化物粒子: 0.2~1.2%

を満たし、残留Fe及び不可避免の不純物からなる粒子分散強化フェライト系耐熱鋼。酸化物粒子としては、融点1600℃以上で且つその粒径が1 μm 以下(好ましくは0.005~0.1 μm)である、たとえば Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 ThO_2 、 HfO_2 、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Fr_2O_3 などが挙げられる。

ただし従来どおりの機械的合金化法では0.1~0.4wt%もの多量の窒素は含有できない、このためアトライターで合金化する際、窒素雰囲気にて行なう必要がある。このときアトライター中の窒素分圧と該鋼の窒素含有量の関係は第1図に示すとおりであり、窒素0.1~0.4wt%を得るためには、窒素分圧は0.007~1atm必要である。アトライターで合金化された粉末は、軟鋼製の缶に真空封入し、HIP、熱間鍛造もしくは熱間圧延を経

[発明が解決しようとする課題]

主要分散強化相である酸化物は高温使用中で非常に安定であるが、炭化物は粗大化し強度低下の原因となる、更には1 μm 以上に粗大化した場合はそこが破壊の起点となり延性が低下する。一方、炭化物の析出を防ぐために、炭素含有量を低減させるとマトリックスが軟化し常温強度が確保できなくなる。

[課題を解決するための手段]

炭化物をできるだけ抑えるために、炭素量を0.01%以下にし、その代りに窒素を0.1~0.4%含有させた以下の鋼を開発した。

重量%で

C: 0.01%以下

Si: 0.1%以下

Mn: 0.02~0.1%

Cr: 13~18%

Mo+W/2: 0.75~1.5%

V: 0.08~0.2%

Nb+Ta/2: 0.04~0.1%

て緻密化されたのち、表面の軟鋼を切削し該鋼を得る。又HIP処理ままで表面の軟鋼を切削した後、熱間鍛造もしくは熱間圧延を行なっても差し支えない。好ましくは、最終工程として焼鈍処理を行なう。

[作用]

成分元素の働きと成分元素範囲限定の理由は以下のとおりである。

N: 窒化物を析出させ高温強度を高める働きがある。0.1%未満であると窒化物析出量が充分ではなく、0.4%を超えると靱性が著しく低下するため0.1%~0.4%に限定した。ただし同時にマトリックスに固溶している窒素も0.05%以上ないと常温強度が確保できない。

Si: Siは酸化物粒子の凝集粗大化を促進するため0.1%以下に限定した。

Mn: 靱性を確保するため0.02%以上必要であり、0.1%を超えると酸化物粒子の粗大化を促進するため、0.02~0.1%に限定した。

Cr: フェライト組織を安定させ、耐酸化性を高

める働きがある。このため13%以上必要であるが、18%を超えると使用中の脆化が顕著となるため13~18%に限定した。

Mo、W：共に固溶強化元素として高温強度に寄与するが、Feと金属間化合物を形成し靱性を低下させるため、Mo当量（Mo+W/2）として0.8~1.4%が最適である。

V：Vは窒化物生成元素として析出強化に寄与するが0.2%で効果が飽和しコストの点から不利となるため0.08~0.2%に限定した。

Nb、Ta：NbとTaは同じ働きをし、窒化物生成元素として析出強化に寄与するが、Nb当量（Nb+Ta/2）として0.1%で効果が飽和しコストの点から不利となるため0.04~0.1%に限定した。

Ti：Tiは窒化物生成元素として析出強化に寄与すると同時に酸化物の微細分散を促進するが、その効果は1.5%で飽和するため0.5~1.5%に限定した。

C：使用中に炭化物が粗大化することで強度が低下し、更には1μm以上に粗大化した場合はそこ

が破壊の起点となり延性が低下するため0.01%以下に限定した。

酸化物粒子：分散強化相として高温まで安定である。窒化物とともにマトリックスに分散（平均酸化物粒子間隔は0.05~0.5μm）し転位の運動の障害となり高温クリープ強度を高める。0.2%未満では平均粒子間隔0.5μm以上になり充分な高温強度が得られない、1.2%を超えると靱性が劣化するため0.2~1.2%に限定した。さらに高温でも安定であるためには融点が1800℃以上必要であり、また粒子径が1μmを超えると延性を劣化させるため1μm以下に限定した。

焼鈍を行なう理由は2つある。1つは常温強度を確保するために窒素を0.05wt%以上固溶させることであり、もう1つにはより優れた高温クリープ強度を得るために、転位密度を減少させ、結晶粒を粗大化させ粒界すべりを抑えることである。このときの焼鈍温度は添加窒素量[N]、添加ニオブ量[Nb]、添加チタン量[Ti]、添加バナジウム量[V]（wt%）から以下の式によって決定

される温度T（℃）以上に設定することが好ましい。

$$-\frac{9720}{T+273} + 3.81 = \log(-0.0025 + 0.05 \left(\frac{[Nb]}{6.57} + \frac{[Ti]}{3.43} + \frac{[V]}{3.64} - [N] \right))$$

[実施例]

表1に供試鋼の化学成分と焼鈍温度を示す。

表1中にB鋼を例に、製造方法を説明する。全体量1.2Kgの原料粉末を以下に示すように配合する。

Fe-60%Cr(140メッシュ)	: 25wt%
Mo(325メッシュ)	: 0.3wt%
W(325メッシュ)	: 2wt%
Mn(140メッシュ)	: 0.04wt%
Ti(140メッシュ)	: 0.8wt%
Fe-50%Nb(325メッシュ)	: 0.2wt%
Fe-50%V(325メッシュ)	: 0.4wt%
Y ₂ O ₃ (<0.05μm)	: 1.0wt%
Fe(140メッシュ)	: 残部
アトライター(ボール径10mm、重量18Kg)に	

て、回転数290rpm、窒素+80%アルゴン雰囲気（窒素分圧0.2atm）で24時間合金化した。合金化粉末を軟鋼缶（内径65φ×100L）に真空封入し、1100℃、1000気圧にて1時間HIP処理を行なった後、1100℃で鍛造を行ない、表面の軟鋼を切削した。最後に1250℃にて5時間焼鈍を行ない、平均粒径200μm、板厚12mmのY₂O₃分散強化フェライト鋼を得た。

これらの供試鋼から6φ×306L(mm)の引張試験片を採取し、700℃クリープ破断試験及び常温引張試験を行なった。それらの結果は表2に示す。

本発明鋼A~Eは、比較鋼F~Kに比べ、クリープ強度、常温強度とも優れている。発明鋼C、D、Eから、酸化物の種類によらず安定した強度が得られたことがわかる。また発明鋼A、B、Eから酸化物の量が多いほど強度が高いこともわかる。

比較鋼Fは、酸化物が全く分散されていないため、強度が著しく低い。比較鋼Gはクリープ強度は比較鋼中で最高であるが、固溶N量が不足して

いるため、常温強度が低い。比較鋼HはSi量が高くTi量が低いため、分散粒子の凝集が occurred またTiNが不足し、クリープ強度が低くなっている。比較鋼IはMoとWの固溶強化元素が不足しているため、強度が低くなっている。比較鋼Jは全N量とV量が低く、窒化物による分散強化が少ないため、強度が低くなっている。比較鋼KはNb量が低く、NbNによる分散強化と粒界すべりの抑制効果が少ないため、強度が低くなっている。

〔発明の効果〕

常温から800℃までの広い温度範囲において、極めて優秀なクリープ強度を示す、粒子分散強化フェライト系耐熱鋼を得た。更に、該当鋼はフェライト系特有の耐スエリング性、熱疲労特性にも優れている。

また窒素雰囲気下で粉末が処理できるため、従来の機械合金化法より扱い易くコストも低減されている。

表1 供試鋼の化学成分と焼鈍温度

		C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	Nb	Ta	Ti	全N	固溶N	酸化物		Mo+W/2	Nb+Ta/2	焼鈍温度 ℃
本発明鋼	A	0.0091	0.043	0.057	14.7	0.40	1.89	0.195	0.079	—	0.75	0.231	0.079	Y203	0.31	1.34	0.079	1250
	B	0.0084	0.048	0.048	14.6	0.38	1.74	0.187	0.087	—	0.77	0.278	0.113	Y203	0.94	1.25	0.087	1250
	C	0.0092	0.035	0.040	15.1	0.28	1.78	0.190	0.081	—	0.75	0.298	0.134	Al2O3	0.97	1.17	0.081	1250
	D	0.0096	0.047	0.075	14.8	0.38	1.68	0.173	0.081	—	0.62	0.306	0.166	Gd2O3	0.78	1.22	0.081	1250
	E	0.0092	0.052	0.062	15.1	0.34	1.96	0.157	0.044	0.080	0.69	0.176	0.068	Y203	0.88	1.32	0.084	1250
比較鋼	F	0.0095	0.025	0.054	15.2	0.26	1.18	0.192	0.072	—	0.78	0.298	0.106	—	—	0.85	0.072	1250
	G	0.0123	0.033	0.033	14.5	0.22	1.14	0.182	0.071	—	0.76	0.121	0.029	Y203	0.34	0.80	0.071	1250
	H	0.0080	0.118	0.060	14.1	0.25	1.33	0.154	0.072	—	0.45	0.175	0.110	Y203	0.32	0.92	0.072	1250
	I	0.0089	0.044	0.057	15.0	0.21	0.72	0.176	0.083	—	0.70	0.267	0.123	Y203	0.35	0.57	0.083	1250
	J	0.0091	0.044	0.031	15.3	0.32	1.58	0.075	0.089	—	0.69	0.097	0.051	Y203	0.34	1.11	0.089	1300
	K	0.0096	0.051	0.073	14.2	0.24	1.50	0.170	0.027	—	0.83	0.211	0.053	Y203	0.34	0.99	0.027	1300

表 2 供試鋼の常温温度とクリープ破断時間

		常温 0.2% 耐力 (kgf/mm ²)	700℃, 33kgf/mm ² クリープ破断時間 (h)
本発明鋼	A	76.0	2,984.5
	B	97.5	6,820.8
	C	92.6	5,905.2
	D	95.4	3,259.3
	E	89.9	5,660.1
比較鋼	F	40.3	0.9
	G	53.3	1,550.8
	H	71.6	725.0
	I	59.0	10.3
	J	68.8	259.1
	K	72.2	887.9

4. 図面の簡単な説明

第1図はアトライター中の窒素分圧と窒素含有量の関係を示すグラフである。

特許出願人代理人

弁理士 矢 基 知 之 (ほか1名)

第 1 図

